

Dyeing process

Patent number: DE3906724
Publication date: 1990-09-13
Inventor: SCHOLLMEYER ECKHARD PROF DR (DE); KNITTEL DIERK (DE); BUSCHMANN HANS-JUERGEN DR (DE); SCHNEIDER GERHARD M PROF DR (DE); PULAKIS KONSTANTINOS (DE)
Applicant: DEUTSCHES TEXTILFORSCHZENTRUM (DE)
Classification:
- **international:** D06P1/00; D06P1/16; D06P1/90; D06P3/54
- **european:** D06M23/10B; D06P1/92B; D06P1/94; D06P3/54
Application number: DE19893906724 19890303
Priority number(s): DE19893906724 19890303

Abstract of **DE3906724**

Described is a process for dyeing textile substrates wherein the substrates are subjected to the superficial or penetrative flow of a fluid which contains the dye or dyes. The fluid used is a supercritical fluid.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



DEUTSCHES
PATENTAMT

- 21 Aktenzeichen: P 39 06 724.6-43
22 Anmeldetag: 3. 3. 89
43 Offenlegungstag: 13. 9. 90
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 12. 3. 98

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:

Deutsches Textilforschungszentrum Nord-West e.V.,
47798 Krefeld, DE

74 Vertreter:

Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,
50687 Köln

72 Erfinder:

Schollmeyer, Eckhard, Prof. Dr., 47906 Kempen, DE;
Knittel, Dierk, Priv.-Doz. Dr., 47809 Krefeld, DE;
Buschmann, Hans-Jürgen, Dr., 47807 Krefeld, DE;
Schneider, Gerhard M. Prof. Dr., 44797 Bochum, DE;
Pulakis, Konstantinos, 44801 Bochum, DE

54 Verfahren zum Färben von textilen Substraten

- 57 Verfahren zum Färben von textilen Substraten, bei dem die Substrate von einem den Farbstoff oder die Farbstoffe enthaltenden Fluid angeströmt oder durchströmt werden, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Fluid im überkritischen Zustand oder Mischungen dieser Fluida einsetzt und bei Temperaturen zwischen etwa 10°C und etwa 250°C und bei einem Druck zwischen etwa 74 bar und etwa 400 bar färbt.

DE 39 06 724 C 2

DE 39 06 724 C 2

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von textilen Substraten gemäß den Patentansprüchen.

Textile Substrate, wie beispielsweise Fasern, Garne, Flächengebilde, Vliese oder Gelege, werden vielfach gefärbt. Hierfür gelangen wäßrige Flotten zum Einsatz, die die textilen Substrate durchströmen bzw. anströmen und neben dem Farbstoff bzw. den Farbstoffkombinationen noch Hilfsmittel, wie beispielsweise Säuren, Alkalien, Dispergier- und/oder Emulgiermittel oder Retarder, aufweisen. Abhängig von der Löslichkeit der eingesetzten Farbstoffe in Wasser können diese in die große Gruppe der wasserlöslichen Farbstoffe und die weitere Gruppe der in Wasser nur dispergierbaren Farbstoffe (Dispersionsfarbstoffe) eingeteilt werden. Als typische Vertreter der ersten Gruppe gelten die Reaktiv-, Substantiv-, Metallkomplex- oder Küpenfarbstoffe, während die zweite Gruppe schwerpunktmäßig von den Dispersionsfarbstoffen, die beispielsweise zum Färben von Polyester- oder Acetatfasern eingesetzt werden, gebildet wird.

Beim Färben mit wäßrigen Farbstoffflotten tritt niemals eine vollständige Baderschöpfung auf, d. h. die Farbstoffe ziehen nicht quantitativ auf das jeweils zu färbende Substrat. Dies wiederum führt dazu, daß die nach dem Färbevorgang verbleibende Farbstoffflotte noch abhängig von den jeweiligen Farbstoffen zwischen etwa 1% und etwa 10%, bezogen auf die Färbeflotte, Farbstoffe aufweisen. Von daher fallen beim Färben relativ große Mengen an farbigen Abwässern an, die zunehmend aufwendig gereinigt werden müssen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Färben von textilen Substraten zur Verfügung zu stellen, bei dem keine oder keine nennenswerten Mengen an farbigen Abwässern anfallen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren mit den kennzeichnenden Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst.

Das erfindungsgemäße Verfahren sieht vor, anstelle der vorstehend beschriebenen wäßrigen Flotten solche Farbflotten zu verwenden, bei denen das Fluid Wasser durch ein überkritisches Fluid ersetzt ist. Hierbei wird unter dem Begriff überkritisches Fluid ein solches Fluid verstanden, bei dem der Druck und/oder die Temperatur des Fluids oberhalb des für das jeweilige Fluid charakteristischen kritischen Druckes, der für das jeweilige Fluid charakteristischen kritischen Temperatur und/oder das Volumen unterhalb des kritischen Volumens liegen. Mit anderen Worten befindet sich somit das überkritische Fluid oberhalb des kritischen Punktes, wobei ein derartiges System auch als superkritisches Gas oder Flüssigkeit im superkritischen Zustand bezeichnet wird. Hierbei weist das überkritische Fluid an nähernd die Viskosität des entsprechenden Gases und eine Dichte auf, die näherungsweise mit der Dichte des entsprechend verflüssigten Gases vergleichbar ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist eine Reihe von Vorteilen auf. Bedingt dadurch, daß das hierbei eingesetzte überkritische Fluid nicht ins Abwasser gelangt, sondern nach Reinigung erneut eingesetzt wird, treten bei dem erfindungsgemäßen Verfahren keine Abwasserbelastungen auf. Ferner laufen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren, die für die Färbung des textilen Substrates erforderlichen Stoffaustauschvorgänge im Vergleich zu wäßrigen Systemen wesentlich schneller

ab, was darauf zurückgeführt wird, daß das überkritische Fluid, wie vorstehend dargelegt, eine relativ niedrige, mit entsprechenden Gasen vergleichbare Viskosität bzw. eine entsprechende, mit den verflüssigten Gasen vergleichbare hohe Dichte aufweist. Dies wiederum führt dazu, daß einerseits das zu färbende textile Substrat besonders gut und schnell durchströmt werden kann, wodurch sich die Grenzschichtdicke verringert, und andererseits das überkritische Fluid eine beträchtliche Farbstoffmenge zu lösen vermag, wodurch die Farbstoffdiffusion durch die Grenzschicht beschleunigt wird. Ferner konnte festgestellt werden, daß insbesondere schwer durchströmbare Wickelkörper des zu färbenden Substrates durch das erfindungsgemäße Verfahren innerhalb von kürzester Zeit egal gefärbt wurden. Auch konnte durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens sichergestellt werden, daß bei der Färbung von Wickelkörpern keine Ungleichmäßigkeiten bezüglich der Durchströmung des Wickelkörpers auftraten, wie beispielsweise bei dem herkömmlichen Verfahren bei der Baumfärbung von Flächengebilden als Ursachen für Kantenabläufe bzw. Längenabläufe anzusehen ist. Ebenfalls können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren keine Dispersionsfarbstoffe unerwünscht agglomerieren, wie dies bei den herkömmlichen Dispersionsfärbungen bisweilen der Fall ist, so daß somit durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens die bei herkömmlichen Färbeverfahren in wäßrigen Systemen bekannten Aufhellungen von Dispersionsfarbstoffen und damit entsprechende Fleckenbildungen vermieden werden. Darüberhinaus kann bei Färbungen mit Dispersionsfarbstoffen durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens auch bei mittleren und dunklen Farbtönen auf eine reduktive Nachreinigung verzichtet werden, ohne daß hierdurch die Farbechtheiten, insbesondere die Reib- und Waschechtheiten, verschlechtert werden.

Grundsätzlich kann das erfindungsgemäße Verfahren auf alle an sich bekannten Farbstoffsysteme angewendet werden, wobei abhängig von der Polarität des jeweils eingesetzten Farbstoffsystems die Polarität des eingesetzten überkritischen Fluids bzw. überkritischen Fluidgemisches ausgewählt wird. Dementsprechend werden für polare Farbstoffsysteme, wie beispielsweise Reaktivfarbstoffe, saure Farbstoffe oder basische Farbstoffe auch polare überkritische Fluida bzw. Fluidgemische, wie beispielsweise Ammoniak, Kohlendioxid-Ammoniak oder Kohlendioxid mit Zusätzen von polaren Moderatoren, verwendet, während für unpolare Farbstoffsysteme, wie beispielsweise Dispersionsfarbstoffe, entsprechend unpolare Fluida bzw. Fluidgemische, wie beispielsweise Kohlendioxid, Alkane, insbesondere Ethan, Propan oder Pentan, und/oder Kohlenmonoxid, eingesetzt. Unter Beachtung dieser grundsätzlichen Ausführung können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren alle an sich bekannten, im Handel erhältlichen Farbstoffe verwendet werden. Besonders gute Ergebnisse erzielt man jedoch, wenn man Farbstoffe einsetzt, die ausschließlich aus dem eigentlichen Farbkörper bestehen und nicht die üblichen Stellmittel, Dispergatoren bzw. Emulgatoren enthalten. So konnte beispielsweise festgestellt werden, daß insbesondere bei Färbungen mit Dispersionsfarbstoffen, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführt wurden, innerhalb von kürzester Zeit besonders egale Färbungen erzielt wurden, wenn die eingesetzten Dispersionsfarbstoffe keine als Stellmittel verwendeten Dispergatoren enthielten. Dies wird darauf zurückgeführt, daß bei Färbungen in

einem überkritischen Fluid bzw. Fluidgemisch im Gegensatz zu wäßrigen Systemen die eingesetzten Dispersionsfarbstoffe nicht in der Färbeflotte dispergiert, sondern gelöst sind und somit wesentlich schneller und egal auf das zu färbende Substrat, bei dem es sich beispielsweise um Polyester- oder Acetatfasern handelte, aufziehen.

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren angewendete Färbetemperatur richtet sich nach dem jeweils verwendeten Fluid und dem zu färbenden Substrat. Üblicherweise liegt diese Temperatur zwischen etwa 10°C und etwa 250°C, vorzugsweise zwischen etwa 31°C und 197°C, wobei beispielsweise Substrate aus Wolle oder Baumwolle vorzugsweise bei Temperaturen nicht über 100°C gefärbt werden sollen. Aus Synthesefasern bzw. mit einem Synthesefaseranteil können auch Temperaturen zwischen etwa 100°C und etwa 200°C, vorzugsweise Temperaturen zwischen etwa 100°C und etwa 150°C, angewendet werden, da üblicherweise diese Substrate vor dem Färben durch eine thermische Behandlung dimensionsstabilisiert werden. Auch wird bei Temperaturen zwischen etwa 100° und etwa 180°C die Löslichkeit der Farbstoffe, insbesondere der Dispersionsfarbstoffe in dem überkritischen Fluid bzw. Fluidgemisch vergrößert, so daß die Färbezeiten entsprechend verkürzt werden können.

Der bei dem erfindungsgemäßen Verfahren anzuwendende Druck richtet sich naturgemäß nach dem jeweils eingesetzten Fluid bzw. Fluidgemisch. Üblicherweise variiert dieser Druck zwischen etwa 30 bar und etwa 400 bar, vorzugsweise zwischen etwa 140 bar und etwa 250 bar.

Grundsätzlich kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als überkritisches Fluid jedes System eingesetzt werden, das, wie vorstehend dargelegt, auf die Polarität der eingesetzten Farbstoffsysteme abgestimmt ist und sich unter den zuvor genannten Temperaturen und Drücken im überkritischen Zustand befindet. Vorzugsweise werden hierfür als überkritisches Fluid Alkane, insbesondere Ethan, Propan oder Pentan, Ammoniak, Fluor-Chlor-Alkane, Kohlendioxid und/oder Kohlenmonoxid jeweils allein oder in Mischung miteinander eingesetzt. So ist beispielsweise das überkritische Fluid Ethan als unpolares Fluid für Färbungen mit unpolaren Farbstoffen, wie beispielsweise Dispersionsfarbstoffe, geeignet, wobei in diesem Fluid die Färbetemperatur oberhalb von etwa 35°C und der Druck beim Färben über etwa 50 bar liegen. Das überkritische Fluid Propan wird ebenfalls vorzugsweise für Färbungen mit Dispersionsfarbstoffen bei Temperaturen oberhalb von etwa 100°C und einem Druck oberhalb von etwa 42 bar eingesetzt, während das überkritische Fluid Pentan für Färbungen mit Dispersionsfarbstoffen oberhalb von etwa 197°C und Drücken oberhalb von etwa 34 bar verwendet wird. Das überkritische Fluid Trifluor-Chlor-Ethan, das im Vergleich zu den vorstehend genannten Fluida polarer ist, erlaubt die Färbung mit polareren Farbstoffsystemen, wie beispielsweise Reaktivfarbstoffen, Säurefarbstoffen, Substantivfarbstoffen oder basischen Farbstoffen, bei Temperaturen oberhalb von 29°C und einem Druck von oberhalb etwa 38 bar, während das überkritische Fluid Ethylen bei Färbetemperaturen oberhalb von 9°C und einem Druck oberhalb von 50 bar und das überkritische Fluid Ammoniak bei Färbetemperaturen oberhalb von 132°C und einem Druck oberhalb von etwa 120 bar eingesetzt wird.

Besonders gute Ergebnisse erzielt man mit überkritischem Kohlendioxid bei der Färbung von textilen Sub-

straten aus Polyester- oder Acetatfasern mit Dispersionsfarbstoffen, wobei in diesem überkritischen Fluid Kohlendioxid die Temperaturen oberhalb von 32°C und die Drücke oberhalb von 74 bar liegen. Hierbei weist dieses überkritische Fluid sehr gute Eigenschaften für Dispersionsfarbstoffe auf, wobei vorzugsweise die hierbei eingesetzten Dispersionsfarbstoffe frei von Zusätzen, wie beispielsweise Stellmittel oder Dispergatoren, sind. Darüberhinaus ist dieses überkritische Fluid Kohlendioxid untoxisch, so daß bei einer Undichtigkeit in dem jeweils für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendeten Autoklaven hier keine nennenswerte Gefahr auftritt, weil in einem solchen Fall das überkritische Fluid sofort in Kohlendioxid-Gas umgewandelt wird, das entsprechend entweichen kann.

Selbstverständlich ist es möglich, anstelle der einzelnen, vorstehend genannten Fluida auch Mischungen dieser Fluida einzusetzen. Hierbei richtet sich die Auswahl der Einzelkomponenten der Mischungen nach der jeweils erforderlichen Polarität des Fluidgemisches, die, wie vorstehend dargelegt, abhängig ist von der Polarität des eingesetzten Farbstoffsystems.

Bei überkritischen Fluiden wird der Begriff "Moderator" für Zusätze zum Fluid verwendet, die die Polarität des überkritischen Fluids verändern können, und zwar meistens im Sinne einer Erhöhung. So sind insbesondere Zusätze von Wasser oder Alkoholen zu einem überkritischen System einsetzbar, um die Lösefähigkeit des überkritischen Systems zu beeinflussen (s. z. B. E. Stahl, K.W. Querin, D. Gerad: Verdichtete Gase zur Extraktion und Raffination", Springer Verlag, Berlin, 1987).

Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, daß dem Fluid bzw. Fluidgemisch ein oder mehrere Moderatoren zugesetzt wird, wobei hierdurch die Polarität des jeweils verwendeten Fluids bzw. Fluidgemisches besonders einfach und gezielt variiert werden kann. Soll beispielsweise die Polarität des jeweils verwendeten Fluids erhöht werden, können diesem Fluid als Moderator polare Verbindungen, wie beispielsweise Wasser oder Salze, zugesetzt werden.

Darüber hinaus können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren noch andere Moderatoren eingesetzt werden. So sieht beispielsweise eine andere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens vor, daß als Moderator zusätzlich zu den vorstehend genannten Moderatoren oder anstelle der vorstehend genannten Moderatoren beispielsweise ein Carrier oder ein Retarder eingesetzt wird, um so die Färbung zu beschleunigen bzw. zu verlangsamen. Hierbei kann es sich um die an sich bekannten Carrier- bzw. Retarder-Verbindungen handeln.

Üblicherweise liegen die zuvor genannten Moderatoren in dem überkritischen Fluid bzw. Fluidgemisch in einer Konzentration zwischen etwa 1 Vol.% und etwa 10 Vol.%, vorzugsweise zwischen etwa 2 Vol.% und etwa 5 Vol.%, bezogen auf das Volumen des verwendeten Fluids bzw. Fluidgemisches vor.

Abhängig von der jeweils zu behandelnden Ware und deren Aufmachung richtet sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren das Flottenverhältnis beim Färben. Üblicherweise variiert es zwischen einem Wert von 1 : 2 bis 1 : 50, vorzugsweise zwischen etwa 1 : 5 bis 1 : 15. Sollen beispielsweise Polyestergarne, die auf entsprechende Kreuzspulen aufgewickelt sind, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gefärbt werden, so geschieht dies vorzugsweise bei relativ kurzen Flottenverhältnissen, d. h. Flottenverhältnissen zwischen 1 : 2 bis 1 : 5.

Derartige kurze Flottenverhältnisse bereiten in der Regel bei dem herkömmlichen Färbeverfahren im wäßrigen System Schwierigkeiten, da hierbei bedingt durch die hohe Farbstoffkonzentration häufig die Gefahr besteht, daß die feindispersen Systeme agglomerieren. Dies tritt jedoch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht auf, da hierbei der Dispersionsfarbstoff im überkritischen Lösungsmittel gelöst ist und somit nicht als feindisperses System auf die Faser aufzieht.

Eine andere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, daß während der Färbung die Polarität des eingesetzten Fluids geändert wird. Dies kann beispielsweise dadurch geschehen, daß man entweder ein weiteres polares überkritisches Fluid zugeibt, so daß eine Fluidmischung aus einem unpolaren und einem polaren Fluid entsteht, oder daß man die zuvor genannten polaren Moderatoren, wie beispielsweise Wasser oder Salze, zusetzt. Eine derartige Verfahrensvariante ist insbesondere für die Färbung von solchen Substraten anwendbar, die neben einer mit Dispersionsfarbstoffen färbbaren Faser, wie beispielsweise Polyester- oder Acetatfaser, noch eine mit polaren Farbstoffen färbbare Faserkomponente, wie beispielsweise Cellulose-, Woll-, Seide- oder Leinenfaser, aufweist. Hierbei wird dann zunächst in dem unpolaren Fluid der mit Dispersionsfarbstoffen anfärbbare Faserteil gefärbt. Anschließend wird die Polarität des eingesetzten Fluids erhöht und der entsprechende polare Farbstoff, wie beispielsweise Säure-, Reaktiv-, Metallkomplexfarbstoff oder basische Farbstoff, zugesetzt, womit dann die zweite, vorstehend genannte Faserkomponente eingefärbt wird. Selbstverständlich kann man jedoch auch umgekehrt arbeiten, d. h. zunächst die Färbung mit polaren Farbstoffen und dann die Färbung mit Dispersionsfarbstoffen auszuführen, wobei in einem solchen Fall die Polarität des Fluids, beispielsweise durch Zugabe von weiterem unpolarem Fluid, abgesenkt werden muß.

Zur Reinigung des überkritischen Fluids nach der Färbung bestehen mehrere Möglichkeiten.

So sieht das erfindungsgemäße Verfahren vor, daß man die in dem Fluid verbleibenden Farbstoffe über entsprechende Filter ad- bzw. absorbiert. Hierfür eignen sich insbesondere die an sich bekannten Kieselgel-, Kieselgur-, Kohle-, Zeolithe- und Aluminiumoxidfilter.

Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, die nach der Färbung in dem überkritischen Fluid verbleibenden Farbstoffe durch eine Temperatur- und/oder Drucker-niedrigung und/oder eine Volumenvergrößerung zu entfernen. Hierbei wandelt sich das überkritische Fluid in das entsprechende Gas bzw. das überkritische Fluidgemisch in die entsprechenden Gase um, das bzw. die dann aufgefangen wird bzw. werden und erneut nach Überführung in den überkritischen Zustand zur Färbung von weiteren Substraten verwendet werden. Hierbei scheiden sich die Farbstoffe als flüssige oder feste Farbstoffe ab, die entsprechend gesammelt und für weitere Färbungen weiterverwendet werden können.

Vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen angegeben.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert:

Beispiel 1

Ein Polyestergewebe mit einem m²Gewicht von 125 g und einer Kettdichte von 79 Fäden/cm und einer Schuß-

dichte von 34 Fäden/cm wurde nach einer Vorwäsche und einer Thermofixierung bei 190°C einmal nach dem bekannten Verfahren und zum anderen in einer Laborapparatur mit den selben Farbstoffen in überkritischen Fluida gefärbt, wobei in beiden Fällen das Flottenverhältnis 1 : 7 betrug.

Färbebedingungen nach dem bekannten Verfahren:

0,28% C. I. Disperse Orange 13

10 0,5 g/l eines Dispergiermittels auf Basis eines Kondensationsproduktes aromatischer Sulfonsäuren (Handelsprodukt Avolan Is, Hersteller Bayer AG)

0,25 ml/l Essigsäure, 60%ig

3,1% C. I. Disperse Yellow 1

15 0,5 g/l eines Dispergiermittels auf Basis eines Kondensationsproduktes aromatischer Sulfonsäuren (Handelsprodukt Avolan Is, Hersteller Bayer AG)

0,25 ml/l Essigsäure 60%ig.

20 Als Kombinationen wurden die folgenden Dispersionsfarbstoffe verwendet:

0,35% Foronmarineblau S2GL

0,7% Cellitonscharlach B

25 0,7% Resolingelb RL

0,7% Resolinblau FBL

0,7% Cellitonscharlach B

0,7% Resolingelb RL

30 Auch bei den Färbungen mit den zuvor wiedergegebenen Farbstoffkombinationen wurden die selben Hilfsmittel in der selben Konzentration eingesetzt, wie dies vorstehend für die Einzelfarbstoffe genannt ist.

Die Farbstoffe wurden in der bekannten Weise ange-
35 teigt, und die Färbung bei einer Starttemperatur von 60°C begonnen. Anschließend wurde die Färbeflotte mit 1°C/min auf 130°C erhitzt. Nach einer Verweilzeit von 40 Minuten bei dieser Temperatur wurde die Färbeflotte mit 1°C/min auf 80°C abgekühlt. Hieran schloß
40 sich eine alkalische reduktive Nachreinigung mit Natriumhydrosulfit in der an sich bekannten Art an.

Färbebedingungen im überkritischen Fluid:

Es wurden mit den zuvor genannten Farbstoffen in den zuvor angegebenen Konzentrationen Färbeversuche
45 durchgeführt, wobei folgende überkritische Fluida zur Anwendung gelangten:

A. 3,275 g überkritisches Kohlendioxid, versetzt mit 1,1 ml Wasser

50 Färbetemperatur 130°C

Druck 250 bar

B. überkritisches Kohlendioxid

Färbetemperatur: 130°C

Druck: 188 bar

55 Hierbei wurden die Färbungen jedoch ohne den Zusatz von 0,5 g/l Dispergiermittel und Essigsäure durchgeführt, d. h. es wurde allein mit den vorstehend angegebenen Farbstoffen bzw. Farbstoffkombinationen ohne jegliche weitere Zusätze gefärbt.

Zur Durchführung der Färbung in den zuvor genannten überkritischen Fluida wurde das jeweils verwendete überkritische Fluid auf die zuvor angegebenen Endtemperaturen und Enddrücken erhitzt und komprimiert.
65 Anschließend wurden die Farbstoffe bzw. die Farbstoffkombinationen zu dem jeweiligen überkritischen Fluid gegeben und die so mit Farbstoffen beladenen überkritischen Fluida direkt auf das zu färbende Gewebe gelei-

tet. Nach einer Behandlungszeit von 10 Minuten wurde das Volumen vergrößert, wodurch das Kohlendioxid expandierte. Die gefärbten Proben wurden nicht reduktiv nachgereinigt und waren nach der Expansion trocken.

Anschließend wurden die Färbungen farbmetrisch ausgewertet. Hierbei konnte festgestellt werden, daß alle Färbungen, die in überkritischen Fluida durchgeführt waren, wesentlich brillanter waren. Ferner waren die Färbungen in den überkritischen Fluida im Vergleich zu den entsprechenden Färbungen im wäßrigen System 20–40% tiefer, was sowohl visuell als auch durch farbmetrische Auswertung bestätigt wurde.

Von den Färbungen mit den Farbstoffkombinationen wurden jeweils die Reibechtheit, die Trockenhitze-Fixierbarkeit und die Waschechtheit bestimmt. Hierbei konnte festgestellt werden, daß alle Färbungen, die im überkritischen Fluid durchgeführt waren, im Vergleich zu den entsprechenden Färbungen, die im wäßrigen System vorgenommen wurden, zumindestens die gleichen Echtheiten aufwiesen, obwohl die Färbungen in den überkritischen Fluida nicht reduktiv nachgereinigt waren.

Nachfolgend werden zwei Beispiele für den Zusatz eines Moderators erläutert:

Beispiel 2

Als Moderator wird für eine Färbung von 2 g PES-Gewebe mit DTNW17, einem Azo-Dispersionsfarbstoff zusätzlich zum Farbstoff 0,5 Gew.-% Eusolex 6300® (Firma Nerck, UV-Schutzmittel) in den Autoklaven gegeben. Die Färbebedingungen (p, T, Zeit, Expansion) sind gleich gehalten wie in den in der Beschreibung offenbarten Beispielen. Man erhält ein Gewebe, das deutlich höhere Farbtiefe aufweist, als bei Färbung ohne Moderator. Zusätzlich zur besseren Farbstoffausnutzung (Farbtiefe) zeigt die Probe eine um 0,5 Einheiten verbesserte Lichtechtheit (Xenotest, DIN 54004, 1983, "Bestimmung der Lichtechtheit von Färbungen und Drucken mit Xenonbogenlicht").

Beispiel 3

Als Moderator wird für eine Färbung von 2 g PES-Gewebe mit DTNW17, einem Azo-Dispersionsfarbstoff zusätzlich zum Farbstoff 1 ml Methanol in den Autoklaven gegeben. (Färbebedingungen p, T, Zeit: 250 bar, 130°C, 10 min). Man erhält ein Gewebe, das deutlich höhere Farbtiefe aufweist, als bei Färbung ohne Moderator unter sonst gleichen Bedingungen (farbmetrische Daten: Delta E).

Als Beispiel 4 wird Versuchsmaterial vorgelegt, aus dem hervorgeht, daß auch mit anderen Fluiden das beanspruchte Verfahren in erfinderischer Weise durchführbar ist:

Beispiel 4 (für anderes überkritisches Gas)

Für eine Färbung von 2 g PES-Gewebe werden 0,3% (bezogen auf das Gewebegewicht) eines Dispersionsfarbstoffes (C.I. Disperse Red 1) in den Autoklaven gegeben und das System mit Distickstoffoxid (N_2O) mit einem Druck von 40 bar beaufschlagt. Man erhöht die Temperatur bis 130°C, füllt weiteres Distickstoffoxid in den Autoklaven bis zum Erreichen eines Arbeitsdruckes von 250 bar. Unter Rühren (500 U/min) wird das System isobar und isotherm für 10 min. belassen. Nach langsamer Expansion des Druckes (2 bar/min) auf Atmosphä-

rendruck wird das Gewebe aus dem Autoklaven entnommen. Man erhält ein deutlich rot gefärbtes Gewebe, dessen Farbtiefe nach visueller Beurteilung der einer Färbung in überkritischem CO_2 bei 120°C entspricht.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben von textilen Substraten, bei dem die Substrate von einem den Farbstoff oder die Farbstoffe enthaltenden Fluid angeströmt oder durchströmt werden, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Fluid im überkritischen Zustand oder Mischungen dieser Fluida einsetzt und bei Temperaturen zwischen etwa 10°C und etwa 250°C und bei einem Druck zwischen etwa 74 bar und etwa 400 bar färbt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Farbstoff oder die Farbstoffe frei von Zusätzen einsetzt.
3. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als Fluid Alkane, Ammoniak, Fluor-Chlor-Alkane, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid jeweils allein oder in Mischung einsetzt.
4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man dem überkritischen Fluid einen Moderator in einer Konzentration zwischen etwa 1 Vol.% und etwa 10 Vol.%, vorzugsweise zwischen 2 Vol.% und etwa 5 Vol.%, bezogen auf das Volumen des eingesetzten Fluids zusetzt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Moderator eine polare Verbindung, insbesondere Wasser, Alkohol und/oder Salze, einsetzt.
6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das Substrat in einem Flottenverhältnis zwischen etwa 1 : 2 bis etwa 1 : 50, vorzugsweise zwischen etwa 1 : 5 und etwa 1 : 15, färbt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst die Färbung in einem nicht polaren überkritischen Fluid mit einem Dispersionsfarbstoff durchführt und anschließend die Polarität des überkritischen Fluids erhöht und danach einen polaren Farbstoff zugibt und hiermit färbt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man ein weiteres, polares überkritisches Fluid oder Fluidgemisch einsetzt.
9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man polyesterhaltige Substrate und Dispersionsfarbstoffe einsetzt.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.